

Journal of Organometallic Chemistry, 155 (1978) 285–291
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON BIS(TRIMETHYLZINN)MALONAT

ULRICH SCHUBERT

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D 8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. März 1978)

Summary

The title compound crystallizes in the tetragonal space group $I4_1/a$ with $a = b = 1451$, $c = 3006$ pm. By interaction of each oxygen atom of the malonate moiety with a Me_3Sn group a three-dimensional network is built, the coordination of each tin atom being trigonal bipyramidal.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit $a = b = 1451$, $c = 3006$ pm. Durch Wechselwirkung jedes Sauerstoff-Atoms des Malonat-Restes mit einer Me_3Sn -Gruppe bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk, in dem jedes Zinn-Atom trigonal bipyramidal koordiniert vorliegt.

Trimethylzinn-carboxylate liegen im festen Zustand fast ausschliesslich als Koordinations-Polymere vor [1,2]. Durch Koordination des zweiten Sauerstoff-Atoms der Carboxylgruppe an das Zinn-Atom des Nachbar-Moleküls entstehen kettenförmige Polymere, in denen jedes Zinn-Atom trigonal-bipyramidale Konfiguration erreicht. Dieses allgemeine Bauprinzip ist z.B. auch bei Trimethylzinn-sulfonaten [3,4] verwirklicht, ebenso bei Verbindungen, die statt der Sauerstoff-Atome zur Koordination befähigte Stickstoff-Atome enthalten [5]. Wenn im Molekül ein drittes zur Koordination befähigtes Atom vorhanden ist, bildet dieses höchstens sehr schwache Wechselwirkungen zu einem der benachbarten Zinn-Atome aus [6,7]. Dreidimensional vernetzte Polymere werden erst bei solchen Verbindungen aufgebaut, in denen vier Trimethylzinn-Gruppen überbrückt werden können, wie in $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$ [8] oder $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}_2\text{C}$ [9]. Einen ähnlichen Aufbau sollte man bei Bis(trimethylzinn)-Derivaten von Dicarbonsäuren erwarten, über die bisher noch keine strukturellen Untersuchungen bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von Bis(trimethylzinn)malonat(I) berichtet werden.

Experimentelles

Ein Kristall-Spaltstück der ungefähren Grösse $0.15 \times 0.2 \times 0.2$ mm wurde in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen und auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2, montiert. Die Bestimmung der Zellkonstanten (s. Tabelle 1) sowie die Intensitätsmessungen (1674 unabhängige Reflexe, $2^\circ \leq 2\theta \leq 41^\circ$, ω -scan, $\Delta\omega = 1.0^\circ$) wurden mit Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur (auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet) wurden 1146 Strukturaktoren ($I \geq 3.3 \sigma$) erhalten.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN

Summenformel	$C_9H_{20}O_4Sn_2$
Molekulargewicht	429.7
Raumgruppe	$I4_1/a$
Moleküle/Zelle	16
Zellkonstanten: $a = b$	1451(1) pm
c	3006(2) pm
V	6325×10^6 pm ³
Dichte (berechnet)	1.80 g cm ⁻³
Linearer Absorptionskoeff. (Mo- K_α)	31.7 cm ⁻¹

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON I (Standardabweichungen in Klammern)

Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hla^{*}c^{*} + 2B_{23}kib^{*}c^{*})]$; B_{ij} in 10^4 pm²

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Sn(1)	2.8(1)	5.0(1)	3.3(1)	0.1(1)	-0.3(1)	-0.5(1)
O(1)	2.8(8)	5.3(9)	2.6(7)	-0.3(7)	-0.3(7)	-0.7(7)
O(2)	7.7(12)	3.1(8)	4.0(9)	1.0(8)	1.8(8)	1.5(7)
C(1)	1.8(12)	2.1(11)	2.5(11)	0.4(10)	0.8(10)	0.1(9)
C(2)	5.8(14)	0.5(9)	3.9(12)	0.5(9)	0.5(10)	-1.4(8)
C(3)	1.4(11)	8.1(19)	1.4(10)	-0.6(11)	0.2(9)	-0.5(12)
Sn(2)	6.6(1)	3.0(1)	3.9(1)	0.2(1)	-1.1(1)	0.5(1)
O(3)	1.3(7)	5.1(10)	4.4(8)	-0.4(7)	-0.2(7)	0.5(7)
O(4)	7.9(11)	2.7(8)	1.6(7)	0.4(7)	-1.9(7)	0.0(6)

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Sn(1)	0.0932(1)	0.0472(1)	0.2064(1)	
C(11)	0.157(2)	0.181(2)	0.209(1)	6.7(7)
C(12)	0.161(2)	-0.081(2)	0.223(1)	6.1(7)
C(13)	-0.054(2)	0.061(2)	0.202(1)	8.3(9)
O(1)	0.1030(10)	0.0179(10)	0.1349(5)	
O(2)	0.187(1)	-0.183(1)	0.036(1)	
C(1)	0.181(2)	0.006(1)	0.117(1)	
C(2)	0.175(2)	-0.032(1)	0.071(1)	
C(3)	0.187(1)	-0.137(2)	0.072(1)	
Sn(2)	0.2120(1)	-0.3281(1)	0.1118(1)	
C(21)	0.081(2)	-0.355(2)	0.084(1)	7.6(8)
C(22)	0.219(3)	-0.317(3)	0.185(1)	13.9(14)
C(23)	0.340(2)	-0.334(2)	0.074(1)	8.8(9)
O(3)	0.2527(10)	0.0236(10)	0.1359(5)	
O(4)	0.1955(11)	-0.1797(9)	0.1092(5)	

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) IN I^a

Sn(1)—O(1)	219(1)	O(1)—Sn(1)—O(2) ⁱ	172.5(5)
Sn(1)—O(2) ⁱ	244(2)	O(4)—Sn(1)—O(3) ⁱⁱ	178.5(5)
Sn(2)—O(3) ⁱⁱ	246(2)	O(1)—Sn(1)—C(CH ₃)	91.5(9)—100.9(8)
Sn(2)—O(4)	217(1)	O(2) ⁱ —Sn(1)—C(CH ₃)	83.6(9)—87.1(8)
O(1)—C(1)	127(3)	O(4)—Sn(2)—C(CH ₃)	88.1(12)—96.6(9)
O(2)—C(3)	128(3)	O(3) ⁱⁱ —Sn(2)—C(CH ₃)	84.3(9)—92.4(11)
O(3)—C(1)	122(3)	C(1)—C(2)—C(3)	110(2)
O(4)—C(3)	128(3)	C(1)—O(1)—Sn(1)	121(1)
C(1)—C(2)	148(3)	C(3)—O(4)—Sn(2)	121(1)
C(2)—C(3)	154(3)	C(3) ⁱ —O(2) ⁱ —Sn(1)	139(1)
Sn—C(CH ₃)	210(3)—220(4)	C(1) ⁱⁱ —O(3) ⁱⁱ —Sn(2)	152(1)
		Winkel an C(1)	114(2)—124(2)
		Winkel an C(3)	120(2)—121(2)

^a Die Suffixe bezeichnen durch Symmetrie erzeugte Atome mit den Koordinaten:

(x ⁱ)	0.25 + y	(y ⁱ)	0.25 - x	(z ⁱ)	0.25 + z
(x ⁱⁱ)	0.25 - y	(y ⁱⁱ)	-0.75 + x	(z ⁱⁱ)	0.25 - z

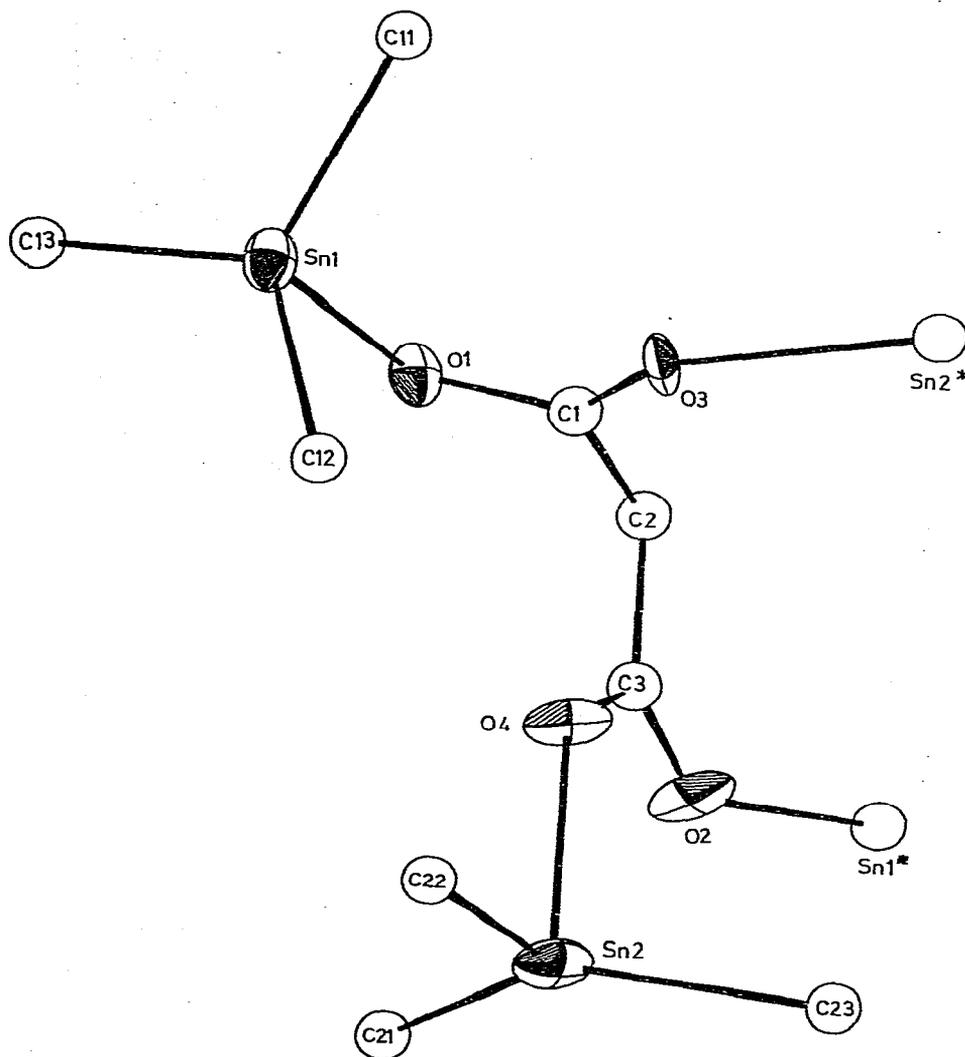


Fig. 1. Ansicht einer Formeleinheit von I. Die Atome Sn1* und Sn2* gehören zu benachbarten asymmetrischen Einheiten. (Zeichenprogramm PLOTØ [10]).

Die Lösung der Struktur erfolgte durch MULTAN sowie Differenz-Fourier-Synthesen. Bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Methyl-C-Atome isotrop, alle übrigen Atome anisotrop) konvergierte R_w gegen 0.064 ($1/w = \sigma^2(F_o) + 0.036 F_o^2$). Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nicht bestimmt. In Tab. 2 sind die Atomparameter von I wiedergegeben, in Tab. 3 Abstände und Winkel. Fig. 1 zeigt eine Ansicht des Inhalts einer asymmetrischen Einheit (entspricht einer Formeleinheit von I).

Diskussion der Struktur

Die Carboxylgruppen besitzen die für Carboxylate zu erwartende Geometrie: Die C—O-Bindungslängen sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang und die Kohlenstoffatome C(1) und C(3) sind planar konfiguriert. Im Gegensatz zu Kaliumhydrogenmalonat, dessen Malonat-Gruppe im Kristall C_2 -Symmetrie aufweist [11], wurde für den Malonat-Rest in I annähernde C_s -Symmetrie gefunden (s. Tabelle 4). Jedes der vier Sauerstoffatome steht in Wechselwirkung mit einem Trimethylzinn-Rest, wobei pro Carboxylgruppe zwei verschieden lange Sn—O-Abstände gefunden werden (durchschnittlich 218 bzw. 245 pm). Beide Abstände sind länger als die Summe der kovalenten Radien von Zinn und Sauerstoff [12], jedoch ist der kürzere der beiden Abstände dem für eine Sn—O-Einfachbindung, der längere dem für eine koordinative Bindung zu erwartenden Wert [13] stark angenähert. Entsprechend werden an O(1) und O(4) (kurze Si—O-Abstände) Winkel von 121° beobachtet, während die Winkel an O(2) und O(3) (lange Si—O-Abstände) mit 139° bzw. 152° stark aufgeweitet sind.

Jedes Zinn-Atom ist durch eine kurze und eine lange Sn—O-Bindung an zwei Malonat-Reste gebunden und erreicht so trigonal-bipyramidale Konfiguration.

Da jeder Malonat-Rest über Me_3Sn -Brücken mit vier benachbarten Malonat-Resten verknüpft ist, resultiert im Kristall ein kompliziertes dreidimensionales Netzwerk. Die Grundelemente dieses Netzwerkes sind pro Elementarzelle vier

TABELLE 4
MOLEKÜLEBENEN IN I

(1) Definition der Ebenen				
Ebene	Definiert durch die Atome		Abweichung ausgewählter Atome (pm)	
1	C(1), C(2), C(3)		O(2) 3.5, O(4) -4.6, Sn(2) -4.2	
2	C(11), C(12), C(13)		Sn(1) 16.5	
3	C(21), C(22), C(23)		Sn(2) 11.6	
4	C(1), O(1), O(3)		C(2) 0.4	
5	C(3), O(2), O(4)		C(2) -1.4	
(2) Winkel zwischen den Ebenen-Normalen (Grad)				
	2	3	4	5
1	78.1	88.6	84.1	2.2
2		89.9	75.1	80.1
3			14.9	89.3
4				85.3

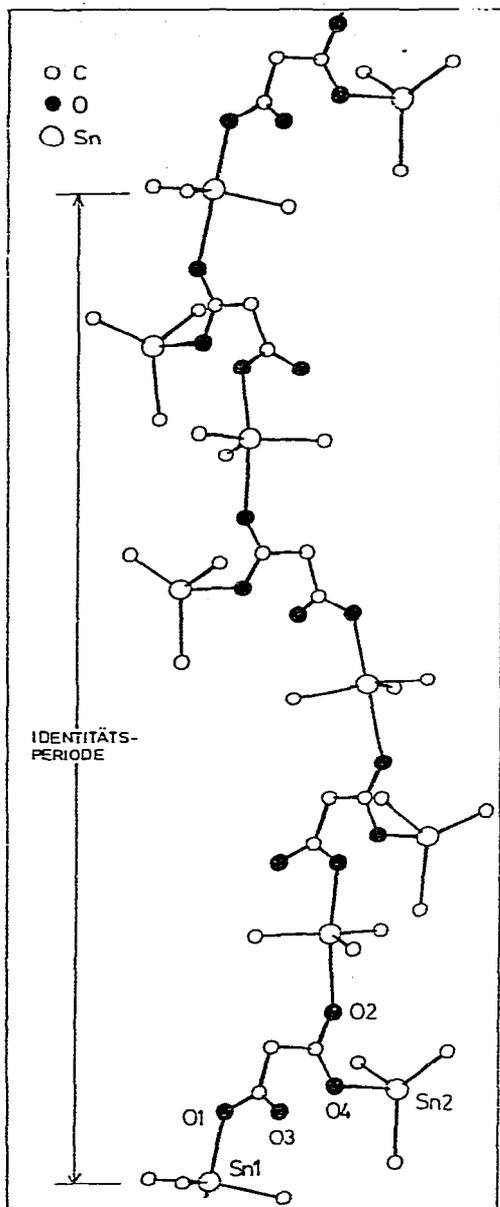


Fig. 2. Helicale Verknüpfung der Atome Sn(1), O(1), C(1), C(2), C(3) und O(2) in der Projektion auf die durch z und die Diagonale von x und y gebildete Ebene (c -Achse zeigt nach oben). Wiedergegeben sind die äquivalenten Atome mit den Koordinaten (x, y, z) , $(0.25 + y, 0.25 - x, 0.25 + z)$, $(0.5 - x, -y, 0.5 + z)$, $(0.25 - y, -0.25 + x, 0.75 + z)$ und $(x, y, 1 + z)$ (Zeichenprogramm PLOTØ [10]).

parallel zur c -Achse und parallel zueinander verlaufende Helices, die aus den Atomen Sn(1), O(1), C(1), C(2), C(3) und O(2) von je vier äquivalenten Einheiten der Elementarzelle aufgebaut werden und deren Identitätsperioden der Länge der c -Achse (3006 pm) entsprechen. Die vier Helices werden durch die Gruppierungen O(4)—Sn(2)—O(3) miteinander verknüpft (s. Fig. 3). Diese

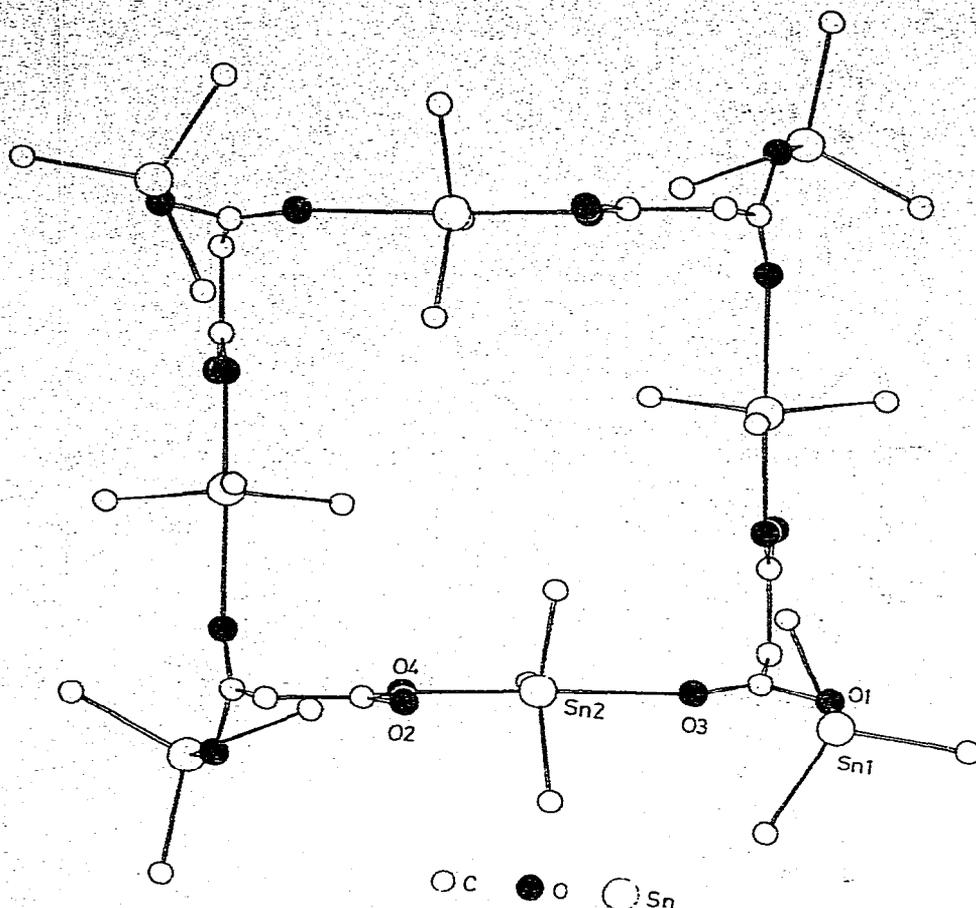


Fig. 3. Verknüpfung der Helices über die Atome O(4), Sn(2) und O(3) in der Projektion auf die xy -Ebene. Wiedergegeben sind die äquivalenten Atome mit den Koordinaten (x, y, z) , $(0.25 - y, -0.75 + x, 0.25 - z)$, $(1 - x, -0.5 - y, z)$ und $(0.75 + y, 0.25 - x, 0.25 - z)$. Die Helices (s. Fig. 2) sind in den vier Ecken der Figur angeschnitten und verlaufen senkrecht zur Zeichenebene (Zeichenprogramm PLOTØ [10]).

Atome bilden zusammen mit den auch in den Helices enthaltenen Atomen C(1), C(2) und C(3) 24-gliedrige Makrozyklen (vier pro Elementarzelle), die parallel zur xy -Ebene verlaufen.

Das polymere Netzwerk von I kann also in der Weise beschrieben werden, dass jeweils vier Helices (Fig. 2) durch senkrecht zu ihnen verlaufende Ringe (Fig. 3) miteinander verbunden werden, wobei die Atome C(1), C(2) und C(3) der Malonat-Gruppen sowohl den Helices als auch den Ringen angehören, also die Verknüpfungsstellen zwischen beiden sind.

Dank

Ich danke Frl. M. Hertel und Herrn Dr. R. Weiss, Univ. Erlangen, für die Überlassung der Kristalle, Herrn Prof. Dr. mult. E.O. Fischer und der BASF AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 B.Y.K. Ho und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 1 und die dort zit. Lit.
- 2 H. Chin und B.R. Penfold, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 3 (1973) 285.
- 3 R. Hengel, U. Kunze und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 35.
- 4 P.D. Ginderow und M. Huber, *Acta Cryst.*, B, 29 (1973) 560.
- 5 Y.M. Chow, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1938 und die dort zit. Lit.
- 6 A.M. Domingos und G.M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 207.
- 7 B.Y.K. Ho, J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Chem. Commun.*, (1975) 88.
- 8 A.M. Domingos und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 477.
- 9 R.A. Forder und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1107.
- 10 D.R. Davies und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 11 G. Ferguson, J.G. Sime, J.C. Speakman und R. Young, *Chem. Commun.*, (1968) 162.
- 12 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968.
- 13 M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 53.